

Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai) No. 55-141437

Publication Date: November 5, 1980

5 METHOD FOR PREPARING ALKENYLCARBOXYLATE DERIVATIVE
 Patent Application No. 54-47985
 Filing Date: April 20, 1979
 Inventors: Hisashi KONDO et al.
 Applicant: Toray Industries, Inc.

10

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

Method for Preparing Alkenylcarboxylate Derivative

2. SCOPE OF CLAIM FOR PATENT

15 (1) A method of preparing an alkenylcarboxylate derivative represented by the general formula (I), comprising reacting a benzene compound with an α,β -unsaturated aldehyde and an acyl compound in the presence of a catalyst for Friedel-Crafts reaction:

20



25 wherein R_1 and R_2 represent a hydrogen atom or a C_{1-10} hydrocarbon group, and may be bonded with each other to form a ring structure; R_3 represents a C_{1-20} hydrocarbon group, a fluoroalkyl group, or a chloroalkyl group; and Z represents a hydrogen atom or a monovalent organic residue.

30

(2) The method of preparing an alkenyl-carboxylate derivative according to claim (1), wherein the benzene compound is a substituted or unsubstituted benzene compound which is reactive by the acylation reaction in the presence of a conventional catalyst for Friedel-Crafts reaction.

35

(3) The method of preparing an alkenyl-carboxylate derivative according to claim (1), wherein the α,β -

unsaturated aldehyde is a compound represented by the general formula (II):



wherein R_1 and R_2 represent a hydrogen atom or a C_{1-10} hydrocarbon group and may be combined with each other to form a ring structure.

10 (4) The method preparing an alkenylcarboxylate derivative according to claim (1), wherein the acyl compound is a compound represented by the general formula (III):

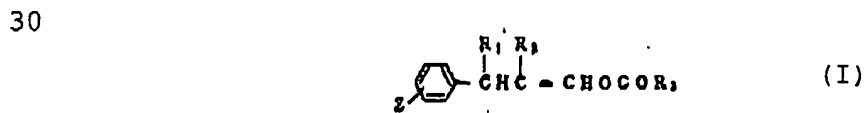


20 wherein R_3 represents a C_{1-20} hydrocarbon group, a fluoroalkyl group, or a chloroalkyl group; and X represents a halogen atom or a $-O-C(=O)R_3$ group.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

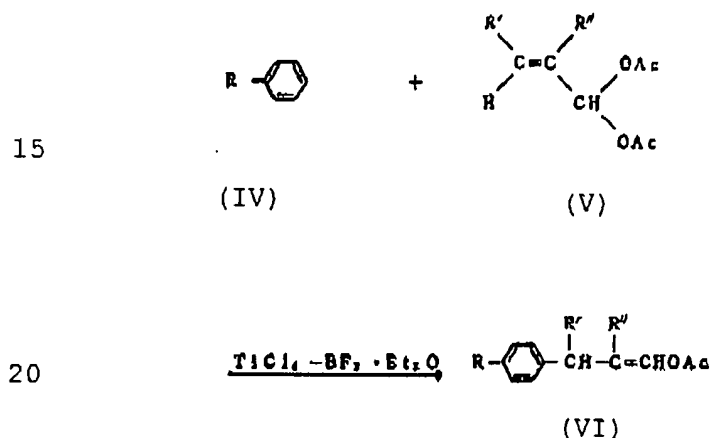
25 The present invention relates to a novel method for preparing an alkenylcarboxylate derivative.

The alkenylcarboxylate derivative of the present invention is a compound having a structure represented by the following general formula (I):



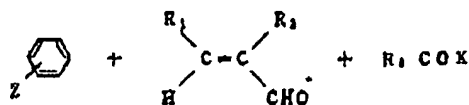
35 wherein R_1 and R_2 represent hydrogen or a C_{1-10} hydrocarbon group and may be combined with each other to form a ring; R_3 represents a C_{1-20} hydrocarbon group, a fluoroalkyl group, or a chloroalkyl group; and Z represents a

monovalent organic residue. The compound is useful as an intermediate for flavors, drugs, pesticides, and organically synthesized drugs. However, a method for simply synthesizing the compound has scarcely been proposed, heretofore. According to I. Scriabine et al., a phenyl compound (IV) and an alkenylidene diacetate (V) are reacted in the presence of titanium tetrachloride activated by a boron trifluoride ether complex in accordance with the following reaction scheme to obtain an alkenyl acetate (VI):



(Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1194-1198). However, this method has such a drawback that the alkenylidene diacetate (V) is not easily available because it is not industrially prepared.

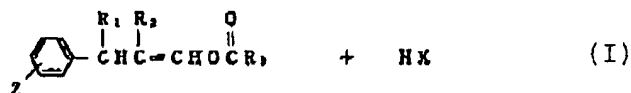
The present inventors have intensively studied about a method for simply preparing the alkenylcarboxylate derivative and found that the objective alkenylcarboxylate derivative represented by the general formula (I) can be easily produced by reacting a benzene compound, an α,β -unsaturated aldehyde and an acyl compound in the presence of a catalyst for Friedel-Crafts reaction in accordance with the following reaction scheme:



5

Catalyst for Friedel-Crafts reaction \longrightarrow

10



Thus, the present invention has been completed.

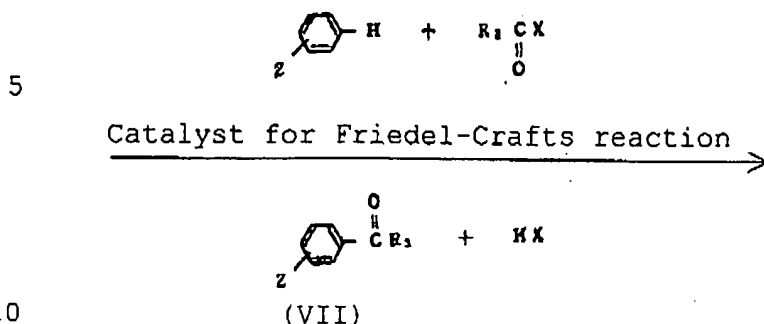
That is, the present invention relates to a method for preparing an alkenylcarboxylate derivative represented by the general formula (I), which comprises the step of reacting a benzene compound, an α,β -unsaturated aldehyde and an acyl compound in the presence of a catalyst for Friedel-Crafts reaction:

20



wherein R_1 and R_2 represent hydrogen or a C_{1-10} hydrocarbon group and may be combined with each other to form a ring; R_3 represents a C_{1-20} hydrocarbon group, a fluoroalkyl group, or a chloroalkyl group; and Z represents hydrogen or a monovalent organic residue.

The benzene compound used in the present invention is preferably a benzene compound which is subjected to the acylation reaction by an acyl derivative in the presence of a catalyst for Friedel-Crafts reaction in accordance with the following reaction scheme:



to produce a compound represented by the general formula (VII). Examples of the specific compound include, but are not limited to, benzene; alkylbenzene such as butylbenzene, propylbenzene, cumene, ethylbenzene, xylene, or toluene; and alkoxybenzene such as anisole or methylenedioxybenzene. Among these benzenes, t-butylbenzene and cumene are particularly preferable.

The α,β -unsaturated aldehyde used in the present invention is preferably a compound represented by the general formula (II). R_1 and R_2 represent hydrogen, an alkyl group, an alkenyl group, a cycloalkyl group, or an aryl group, and R_1 and R_2 may be the same or different. Specific examples of the aldehyde include acrolein, methacrolein, crotonaldehyde, α,β -dimethylacrolein, α -ethylacrolein, β -ethylacrolein, β -propylacrolein, cinnamic aldehyde, α -cyclohexylacrolein, and α -phenylacrolein. Among these aldehydes, acrolein, methacrolein, and crotonaldehyde are particularly preferable.

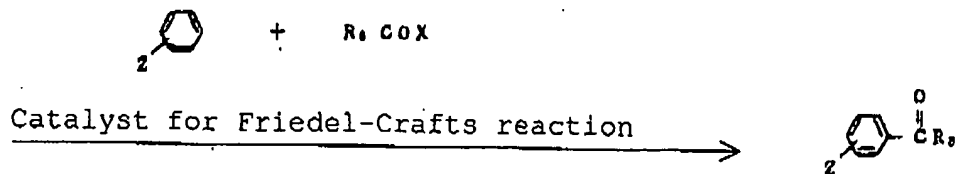
The acyl compound used in the present invention is preferably a compound represented by the general formula (III). R_3 represents an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aryl group, a fluoroalkyl group, or a chloroalkyl group; and X represents a halogen atom or a carboxyl group. Specific examples of the acyl compound include acid halide such as acetyl chloride, acetyl

bromide, acetyl fluoride, propionyl chloride, n-butyryl chloride, isobutyryl chloride, pentanoic chloride, benzoyl chloride, trifluoroacetyl chloride, or dichloroacetyl chloride; and acid anhydride such as acetic anhydride, propionic anhydride, n-butyric anhydride, benzoic anhydride, or trifluoroacetic anhydride. Among these acyl compounds, acid halide is preferable and acetyl chloride is particularly preferably.

In case of working the present invention, as is apparent from the above reaction scheme, a reaction molar ratio between the benzene compound, the α,β -unsaturated aldehyde and the acyl compound must be an equimolar ratio. However, this molar ratio may appropriately vary according to the existing state of things.

The method of the present invention is characterized by reacting the benzene compound, the α,β -unsaturated aldehyde and the acyl compound in the presence of a compound which is generally referred to as a catalyst for Friedel-Crafts reaction.

The catalyst for Friedel-Crafts reaction as used herein means the group of catalysts which can serve as a catalyst for Friedel-Crafts reaction of the following scheme:



More specifically, it is Lewis acid and it is possible to use titanium tetrachloride, aluminum chloride, aluminum bromide, boron trifluoride, iron chloride, iron bromide, antimony pentachloride, tin tetrachloride, and zinc chloride. Two or more kinds of these Lewis acids may be included. Among these Lewis acids, those composed mainly of titanium tetrachloride and aluminum chloride are

preferable.

While the present invention was described above by way of specific examples, the catalyst applicable to the method of the present invention may be anyone which
5 exhibits catalytic ability capable of promoting the above acylation reaction, and is not limited to the above group of catalysts.

The amount of the catalyst for Friedel-Crafts reaction required is usually 1 mol or more based on the
10 α,β -unsaturated aldehyde. However, the amount required to find out optimum conditions is often within a range from 1.0 to 1.5 mols.

In case of working the present invention, the objective product can be obtained by reacting the benzene
15 compound, the α,β -unsaturated aldehyde and the acyl compound while stirring. However, the reaction may be conducted using a solvent so as to enable the reaction to smoothly proceed. In this case, it is advantageous to use, as a solvent, a large excess amount of a benzene
20 compound in the reaction. As the other solvent, any solvent can be used as long as it is inert to the benzene compound, the α,β -unsaturated aldehyde, the acyl compound and the catalyst for Friedel-Crafts reaction. Preferable solvent includes chloroform, methylene chloride,
25 chlorocyclohexane, nitromethane, nitroethane, and nitrobenzene.

The reaction in the method of the present invention proceeds more smoothly as a stirring rate increases, because a heterogeneous system or a viscous liquid may be
30 produced. Stirring efficiency varies depending on the form of a stirring blade or a reaction vessel and therefore it can not be unconditionally defined. It is important to define the stirring conditions so as to give a good stirring state.

35 The reaction temperature varied depending on the kind of starting materials to be reacted, but is usually

50°C or lower, and preferably 10°C or lower.

The method of the present invention will now be described in detail by way of examples. However, the present invention is not limited to these examples.

5

Example 1

t-butylbenzene (20 g), acetyl chloride (7.9 g) and methacrolein (7.0 g) were charged in a 200 cc three-necked flask and maintained at -10°C, and then a mixture of titanium tetrachloride (19 g) and t-butylbenzene (6.7 g) was added dropwise over 2 hours while vigorously stirring. After the dropwise addition, stirring was continued for 2 hours while maintaining at -10°C. After the completion of the reaction, the reaction solution was decomposed by pouring into ice water, extracted with n-hexane, washed with water, washed with an aqueous solution of sodium bicarbonate and then washed again with water. n-hexane was distilled off from the organic layer using an evaporator and the residue was distilled under reduced pressure, and then excess t-butylbenzene (boiling point of ~70°C/25 mmHg, 17.2 g) was recovered to obtain 14.1 g of a fraction having a boiling point of ~150°C/2 mmHg. Gas chromatography (hereinafter abbreviated to GC) analysis revealed that the fraction contains 80.0% of the objective 3-(t-butylphenyl)-2-methyl-1-propenyl acetate (1). Selectivity from acetyl chloride, methacrolein and titanium tetrachloride was 46.2 (mol)%.

The objective compound was purified by rectification and the structure was confirmed by the results of IR, NMR, elemental analysis and the measurement of molecular weight. The objective compound is found to be a compound having the following various properties.

Boiling point: 115°C/0.8 mmHg

n_D^{20} : 1.5102

35 I.R.:

1755 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)
1690 cm^{-1} ($>C=CH-C(=O)O-$)

NMR: 1.30 ppm (S, 9H), 1.60 (S, 3H),
2.13 (S, 3H), 3.22 (S, 2H),
7.19 (d-d, 4H), 7.24 (S, 1H)

Elemental analysis, Molecular weight	C (%)	H (%)	Molecular weight
Calcd for $C_{16}H_{22}O_2$	78.01	9.00	246.4
Found	78.13	8.92	247

5 Example 2

t-butylbenzene (20 g), acetyl chloride (8.69 g) and methacrolein (7.0 g) were dissolved in methylene chloride (80 ml) and the solution was charged in a 500 ml three-necked flask cooled and then maintained at -10°C . To the solution, anhydrous zinc chloride (50 mg) was added, followed by stirring for about one hour. Then, a suspension solution of anhydrous zinc chloride (13.3 g), t-butylbenzene (6.7 g) and methylene chloride (80 ml) was added over 2 hours, followed by stirring for 2 hours.

15 The reaction solution was decomposed by pouring into ice water and the organic layer was washed with water, washed with an aqueous solution of sodium bicarbonate and then washed with water. Methylene chloride was distilled off using an evaporator. The residue was distilled and excess t-butylbenzene (12.92 g) was recovered to obtain 11.85 g of a product. GC analysis revealed that the fraction contains 74.3% of the objective alkenyl acetate (1). Selectivity from methacrolein and anhydrous aluminum chloride was 36.0 mol%.

25

Examples 3 to 7

In the same manner as in Example 2, each of ferric chloride, tin tetrachloride, antimony pentachloride, zinc chloride and boron trifluoride etherate was used as the catalyst for Friedel-Crafts reaction in place of anhydrous zinc chloride. The results are as shown in Table 1.

30

Table 1

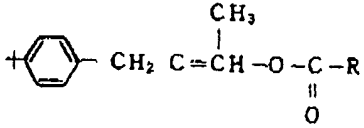

Examples	Catalyst for Friedel-Crafts reaction	Selectivity* (%) of (1)
Example 3	FeCl ₃	11.1
Example 4	SnCl ₄	9.1
Example 5	SbCl ₅	2.7
Example 6	ZnCl ₂	2.6
Example 7	BF ₃ ·Et ₂ O	2.3

*(selectivity is mol% from methacrolein and catalyst for Friedel-Crafts reaction)

5 Examples 8 to 12

In the same manner as in Example 1, each of acetyl bromide, benzoyl chloride, propionyl chloride and acetic anhydride was used in place of acetyl chloride. The results are as shown in Table 2.

10 Table 2


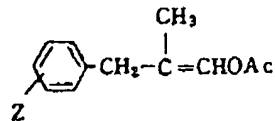

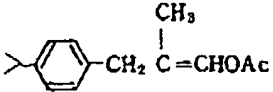

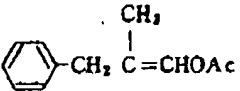

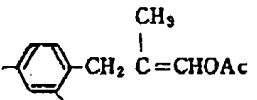
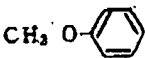
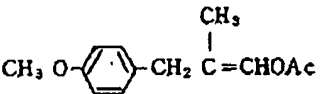
Examples	RCOX	Selectivity* (%) of 
Example 8	CH ₃ COBr	42.3
Example 9	(CH ₃ CO) ₂ O	24.8
Example 10	CH ₃ CH ₂ COC1	51.4
Example 11	 -COC1	28.4

*(selectivity is mol% from titanium tetrachloride)

Example 13

15 In the same manner as in Example 1, each of cumene, benzene, m-xylene and anisole was used in place of t-butylbenzene. The results are as shown in Table 3.

Table 3

Examples			
		Product	Selectivity* (%)
Example 13			52.0
Example 14			55.0
Example 15			62.2
Example 16			57.2

*(selectivity is mol% from methacrolein and titanium tetrachloride)

5 Example 17

Cumene (40 g), acrolein (12.0 g) and acetyl chloride (17 g) were charged in a 200 cc three-necked flask and maintained at -10 to -25°C, and then a mixture of titanium tetrachloride (15 g) and cumene (15 g) was added dropwise over one hour. After the dropwise addition, stirring was continued as it is for 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction solution was treated in the same manner as in Example 1 and excess cumene (31.8 g) was recovered to obtain 28.52 g of a fraction having a boiling point of 150°C/2 mmHg. GC analysis revealed that the fraction contains 80.3% of the objective 3-(p-isopropylphenyl)-1-propenyl acetate (2). Selectivity from acrolein and titanium tetrachloride was 52.4%.

The objective compound was purified by rectification

and the structure was confirmed by the results of IR, NMR, elemental analysis.

Boiling point: 99°C/0.5 mmHg

n_D^{20} : 1.5100

5 I.R.: 1757 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)

1672 cm^{-1} ($\text{>C}=\text{C}(\text{O}^-)\text{H}$)

NMR: 1.21 ppm (d, 6H), 2.03 (s, 3H),

2.83 (m, 1H), 3.26 (d, 2H, $J = 8$ ppm),

5.45 (d-t, 1H),


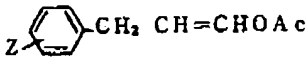

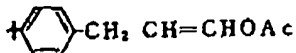

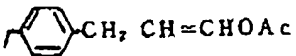


10 7.02 (s, 4H), 7.20 (m, 1H)

Elemental analysis, Molecular weight	C (%)	H (%)	Molecular weight
Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$	77.03	8.31	218.3
Found	76.79	8.24	220

Examples 18 to 20

15 In the same manner as in Example 17, each of t-butylbenzene, ethylbenzene and toluene was used in place of cumene. The results are as shown in Table 4.

Table 4

Examples			
		Product	Selectivity* (%)
Example 18			34.8
Example 19			33.6
Example 20			23.3

*(selectivity is mol% from acrolein and titanium tetrachloride)

20 Example 21

t-butylbenzene (50 g), acetyl chloride (17 g) and crotonaldehyde (14 g) were charged in a 500 cc three-necked flask and maintained at -20 to -30°C, and then titanium tetrachloride (38 g) and t-butylbenzene (50 g) were added dropwise over 2 hours. After the dropwise addition, stirring was continued as it is for 2 hours. After the completion of the reaction, the reaction solution was treated in the same manner as in Example 1 and excess t-butylbenzene (73.5 g) was recovered to obtain 33.15 g of a fraction having a boiling point of 95 to 125°C/0.5 mmHg. The product was analyzed by GC (column: silicon-OV-17, Gas Chrom Q). As a result, the product was a mixture of a compound-A (37.1%), a compound-B (16.1%) and a compound-C (41.1%). The mixture was isolated by a rectifier, Model Nester-Franst-NFA-200 and was found to have the following structure as a result of IR, NMR, MS, elemental analysis and molecular weight.

Compound-A: Structural formula:

20

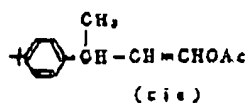


Boiling point: 83°C/0.5 mmHg
 n_D^{20} : 1.5215
 25 I.R.: no absorption of carbonyl
 NMR: 1.29 ppm (s, 9H), 1.35 (d, 3H), 3.34 (m, 1H), 5.92 (d-d, 1H, J = 1.21 ppm), 7.14 (d, d, 4H),
 30 HRMS: M^+ 222 ($C_{14}H_{19}Cl$), 207 (M-CH₃), 187 (M-Cl), 165 (M-C₄H₉), 161 (M-C₂H₂Cl), 133 ($C_4H_9-C_6H_4$)⁺, 77 (C_6H_5)⁺

Elemental analysis, Molecular weight	C (%)	H (%)	Cl (%)	Molecular weight
Calcd for $C_{14}H_{19}Cl$	75.48	8.60	15.92	222.75
Found	75.06	8.82	15.83	224

Compound-B:

Structural formula:



5

Boiling point: 106°C/0.8 mmHg

n_D^{20} : 1.5059

I.R.: 1760 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)

1672 cm^{-1} ($\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$)

10

NMR: 1.29 ppm (s, 9H), 1.32 (d, 3H),

2.08 (s, 3H), 3.42 (m, 1H),

4.94 (d, d, 1H, $J = 8.1$ cps, $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$),

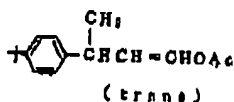
7.14 (d, d, 4H), 7.03 (d, 1H)

Elemental analysis, Molecular weight	C (%)	H (%)	Molecular weight
Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$	78.01	9.00	246.4
Found	77.96	9.01	247

15

Compound-C:

Structural formula:



Boiling point: 114°C/0.8 mmHg

20

n_D^{20} : 1.5093

I.R.: 1760 cm^{-1} , 1675 cm^{-1}

NMR: 1.29 ppm (s, 9H), 1.36 (d, 3H),

3.42 (m, 1H), 2.04 (s, 3H),

5.51 (d-d, $J = 12.15$ cps, 1H, $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$),

25

7.51 (m, 4H, 1H),

Elemental analysis, Molecular weight	C (%)	H (%)	Molecular weight
Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$	78.01	9.00	246.4
Found	77.67	8.92	245


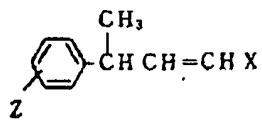

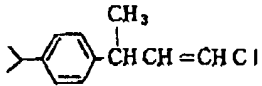
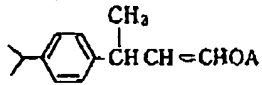

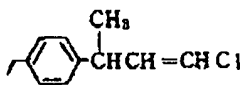
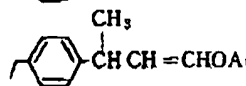
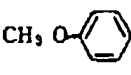
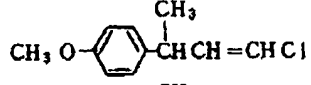
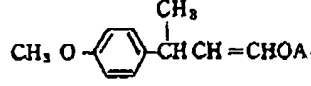
As a result, selectivities of the compound A and the compounds B and C from crotonaldehyde and titanium tetrachloride were respectively 27.9% and 38.5%.

30

Examples 22 to 24

In the same manner as in Example 21, cumene, ethylbenzene and anisol were used in place of t-butylbenzene. The results are as follows.

Table 5

Examples			
		Product	Selectivity (%)
Example 23			27.9
			42.7
Example 24			51.9
			24.5
Example 25			-
			40.3

5 *(selectivity is mol% from crotonaldehyde and titanium tetrachloride)

Structures of compounds were confirmed in the same manner as in Example 21.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—141437

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 69/007
67/14
// B 01 J 27/08

識別記号

庁内整理番号
6556—4H
7059—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ アルケニルカルボキシレート誘導体の製造法

⑯ 発明者 波多剛

鎌倉市手広1111番地東レ株式会
社基礎研究所内

⑰ 特 願 昭54—47985

⑱ 出 願 昭54(1979)4月20日

⑲ 出 願 人 東レ株式会社

⑳ 発 明 者 近藤寿

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

鎌倉市手広1111番地東レ株式会
社基礎研究所内

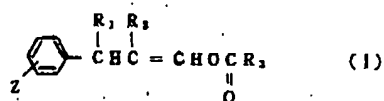
明 細 書

1 発明の名称

アルケニルカルボキシレート誘導体の製造法

2 特許請求の範囲

- (1) ベンゼン化合物、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよびアシル化合物をフリーデルクラフト反応用触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(1)で示されるアルケニルカルボキシレート誘導体の製造法。

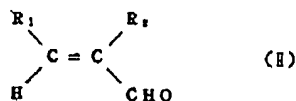


(ここで、 R_1 、 R_2 は水素または $\text{C}_1 \sim 10$ の炭化水素基であり、互いに結合して環を形成してもよい。 R_3 は $\text{C}_1 \sim 10$ の炭化水素基、フルオロアルキル基またはクロロアルキル基である。 Z は水素または一価の有機残基である。)

- (2) ベンゼン化合物が通常フリーデルクラフト反応用触媒の存在下でアシル化反応を受け

得る置換または非置換のベンゼン化合物である特許請求の範囲第(1)項記載のアルケニルカルボキシレート誘導体の製造法。

- (3) α 、 β -不飽和アルデヒドが一般式(II)で示される化合物である特許請求の範囲第(1)項記載のアルケニルカルボキシレート誘導体の製造法。



(ここで、 R_1 、 R_2 は水素または $\text{C}_1 \sim 10$ の炭化水素基であり、互いに結合して環を形成してもよい。)

- (4) アシル化合物が一般式(III)で示される化合物である特許請求の範囲第(1)項記載のアルケニルカルボキシレート誘導体の製造法。



(ここで、 R_3 は $\text{C}_1 \sim 10$ の炭化水素基、フルオロアルキル基またはクロロアルキル基、 X

(1)

(2)

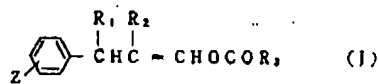
は、ハロゲン原子または



3. 発明の詳細な説明

本発明は、アルケニルカルボキシレート誘導体の新製法に関するものである。

本発明のアルケニルカルボキシレート誘導体は次の一般式(1)

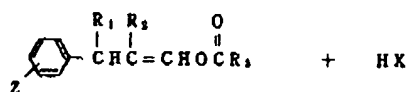
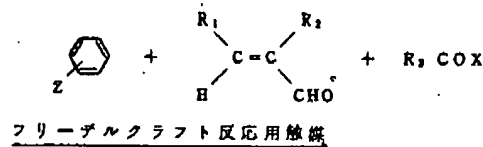


(ここで、 R_1 、 R_2 は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の炭化水素基であり、互いに結合して環を形成してもよい。 R_3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の炭化水素基、フルオロアルキル基、クロロアルキル基である。 Z は水素または一価の有機残基である。)

で示される構造を有する化合物である。該化合物は香料、医薬品、農薬、有機合成薬品などの中間体として有用なものである。しかしながら該化合物を簡単に合成する方法は従来ほとんど

(3)

結果、下記の反応式により



(1)

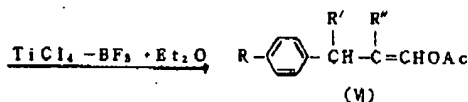
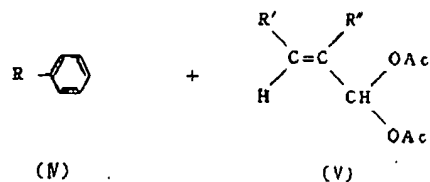
ベンゼン化合物と α 、 β -不飽和アルデヒドとアシル誘導体とをフリーデルクラフト反応用触媒の存在下に反応させることにより、目的の一般式(1)で表わされるアルケニルカルボキシレート誘導体が容易に生成することを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ベンゼン化合物、 α 、 β -不飽和アルデヒドおよびアシル化合物をフリーデルクラフト反応用触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(1)で示されるア

(5)

特開昭55-141437(2)

見られなかつた。I. Scriabineらは次の反応式に従い、フェニル化合物(N)とアルケニリデンアセテート(V)とを、三フッ化ホウ素エーテル錯体で活性化した四塩化チタンの存在下に反応させてアルケニルアセート(W)を得ている



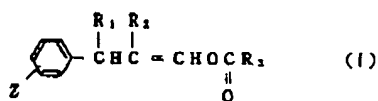
(Bull. Soc. Chim. France 1961

1194~1198)。しかしながらこの方法はアルケニリデンアセテート(V)が工業的に製造されておらず入手が困難であるという欠点を有している。

本発明者らは、該アルケニルカルボキシレート誘導体を簡単に製造する方法を鋭意検討した

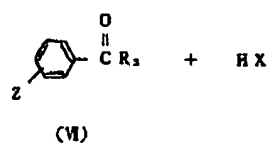
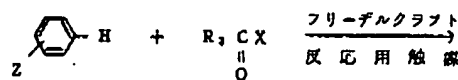
(4)

アルケニルカルボキシレート誘導体の製造法である。



(ここで、 R_1 、 R_2 は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の炭化水素基であり、互いに結合して環を形成してもよい。 R_3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の炭化水素基、フルオロアルキル基またはクロロアルキル基である。 Z は、水素または一価の有機残基である。)

本発明で用いられるベンゼン化合物としては下式に従つてフリーデルクラフト反応用触媒の存在下にアシル誘導体によりアシル誘導体により



(6)

アシル化反応を受け、一般式(V)で表わされる化合物を生成するベンゼン化合物が好ましく、具体的な化合物としてはベンゼンまたは、プタルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、エチルベンゼン、キシレン、トルエン等のアルキルベンゼンまたはアニソール、メチレンジオキシベンゼン等のアルコキシベンゼン等があげられるがこれらに限定されない。特に好ましいのは

ー

プタルベンゼン、クメンである。

また本発明で用いられる α 、 β -不飽和アルデヒドは一般式(II)で示される化合物が好ましく、 R_1 、 R_2 は水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基等であり、 R_1 および R_2 は同種でも異種でも良い。具体的に次のような化合物がある。アクロレイン、メタアクロレイン、クロトンアルデヒド、 α 、 β -ジメチルアクロレイン、 α -エチルアクロレイン、 β -エチルアクロレイン、 β -プロピルアクロレイン、シンナミツクアルデヒド、 α -シクロヘキシルアクロレイン、 α -フェニルアク

ロレイン等であり、アクロレイン、メタアクロレイン、クロトンアルデヒドが特に好ましい。

また本発明で用いられるアシル化合物は一般式(III)で示される化合物が好ましく、 R_3 はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、フルオロアルキル基、クロロアルキル基等であり、Xとしては、ハロゲン原子またはカルボキシル基であるが具体的には次のような化合物がある。たとえば、アセチルクロライド、アセチルブロマイド、アセチルフルオライド、プロピオニルクロライド、 n -ブチリルクロライド、イソブチリルクロライド、ペンタノイルクロライド、ベンゾイルクロライド、トリフルオロアセチルクロライド、ジクロロアセチルクロライド等の酸ハライド、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水安息香酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物であり、酸ハロイドが特に好ましく、中でもアセチルクロライドが好ましい。

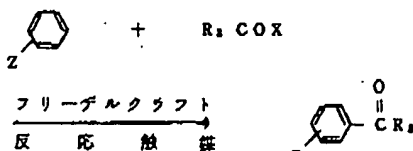
本発明を実施する場合、ベンゼン化合物と α 、

(7)

β -不飽和アルデヒドとアシル誘導体との反応モル比は前記の反応式を見ても明らかなように、おのおの等モルを要する。しかし状況によつて、このモル比は適宜増減してもよい。

本発明の製造法は前記のようなベンゼン化合物と α 、 β -不飽和アルデヒドとアシル誘導体と一般にフリーデルクラフト反応触媒と称されている化合物の存在下に反応させることを特徴とするものである。

ここでいうフリーデルクラフト反応用触媒とは、次式のアシル化反応の触媒となる触媒群を意味する。すなわちより具体的にはLewis酸で



あり、四塩化チタン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、三氯化ホウ素、塩化鉄、臭化鉄、五塩化アンチモン、四塩化スズ、塩化亜鉛等を

(9)

用いることができる。またそれらの2種以上を含んでいてもよい。この内特に四塩化チタン、塩化アルミニウムを主体とするものが好ましい。

以上具体例をあげて説明したが、本発明の方法に適用できる触媒は、上記アシル化反応を促進する触媒能を示すものであればよく、前記の触媒群に限定されるものではない。

フリーデルクラフト反応用触媒の所要量は、 β -不飽和アルデヒドに対して、通常は1モル以上が必要である。しかし最適条件を見い出せば所要量は1.0~1.5モルの範囲内で適用されることが多い。

本発明の方法を実施するに際して、ベンゼン化合物 α 、 β -不飽和アルデヒドおよびアシル誘導体を攪拌しながら反応させても目的の生成物を得ることはできる。しかし本発明の方法における反応を円滑に進めるには、溶媒を使用して行なつてもよい。この場合反応に用いるベンゼン化合物を大過剰使用して溶媒とすることも便利である。他の溶媒としてはベンゼン化合物、

(10)

α , β -不飽和アルデヒド、アシル誘導体およびフリーデルクラフト反応触媒に対して不活性な溶媒であればすべて使用可能である。好ましい溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、クロロシクロヘキサン、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンなどがある。

次に本発明の方法における反応は場合によつては不均一系となるが粘稠な液体となるので攪拌速度が早いほど反応は円滑に進む。しかし攪拌効率は攪拌羽根や反応容器の形態によつても異なるからその速度は一概に規定することはできないが、良好な攪拌状態を与えるように攪拌条件を設定することが肝要である。

さらに反応温度は反応にあずかる原料物質の種類によつて異なるが、通常は50℃以下であり、好ましくは10℃以下で行なわれる。

以下、実施例によつて本発明の方法を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例によつて限定されるものではない。

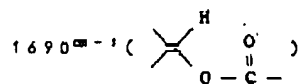
(11)

精留により精製し、IR, NMR, 元素分析、分子量測定の結果から構造を既知した。次の諸性質を有する化合物である。

b.p.: 115℃/0.8 mm Hg

n_D^{20} : 1.5102

I.R.: 1755 cm^{-1} ($CH_3-C(=O)-$),



NMR: 1.50 ppm (s, 9H), 1.60 (s, 3H),

2.13 (s, 3H), 3.22 (s, 2H),

7.19 (d-d, 4H), 7.24 (s, 1H)

元素分析, 分子量

$C_{16}H_{22}O_2$ としての予想値

分析値

実施例 2

1-ブチルベンゼン (20g), 塩化アセチル (8.69g), メタクロレイン (7.0g) を塩化メチレン (80 ml) に溶かして 50.0 ml

(13)

実施例 1

1-ブチルベンゼン (20g), 塩化アセチル (7.9g), メタクロレイン (7.0g) を 200 ml の三口フラスコに入れ、-10℃に保ち、激しく攪拌しながら四塩化チタン (19g) と 1-ブチルベンゼン (6.7g) の混合物を 2 時間かけて滴下し、滴下後そのまま -10℃に保つて 2 時間攪拌をつづけた。反応後氷水に加えて分解し、n-ヘキサンで抽出し、水で洗い、重炭酸ソーダ水で洗い、再度水で洗った。有機層からエバポレーターで n-ヘキサンを留去し、残留物を減圧蒸留し、過剰の 1-ブチルベンゼン (b.p. ~ 70℃/2.5 mm Hg, 17.2g) を回収した後、b.p. ~ 150℃/2 mm Hg の留分 14.1g を得た。ガスクロマトグラフィー (以後 GC と略) で分析した結果、目的の 3-(1-ブチルフェニル)-2-メチル-1-プロペニルアセテート (1) を 80.0% 含んでいた。選択率は塩化アセチル, メタクロレイン, 四塩化チタンから 44.2(mol)% であった。

(12)

の三口フラスコに入れて冷却し、-10℃に保ち、これに無水塩化亜鉛 (5.0g) を加えて約 1 時間攪拌した。その後、無水塩化アルミニウム (13.3g) と 1-ブチルベンゼン (6.7g) と塩化メチレン (80 ml) の懸濁液を 2 時間かけて加え、そのまま 2 時間攪拌した。反応溶液を氷水に加えて分解し、有機層を水洗し、重炭酸ソーダ水で洗い、水洗した後エバポレーターで塩化メチレンを留去した。残留物を蒸留し、過剰の 1-ブチルベンゼン (12.92g) を回収した後、生成物 11.85g を得た。GC 分析の結果、目的のアルケニルアセテート (1) 74.5% を含む留分であった。メタクロレイン, 無水塩化アルミニウムからの選択率は 36.0 mol% であった。

実施例 3~7

実施例 2 と同様にして無水塩化アルミニウムの代りにフリーデルクラフト反応触媒として塩化第 2 鉄, 四塩化鉛, 5 塩化アンチモン, 塩化亜鉛, 三フッ化ホウ素エーテラートを利用した

(14)

時の結果は表1の通りであつた。

表 1

実施例	フリーデルクラフト 反 応 触 媒	(1)の選択率*(%)
実施例 3	FeCl_3	11.1
" 4	SnCl_4	9.1
" 5	SbCl_5	2.7
" 6	ZnCl_2	2.6
" 7	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	2.3

(*) 選択率はメタアクロレイン、フリーデルクラフト反応触媒からのmol %)

実施例 8 ~ 12

実施例 1 と同様にして塩化アセチルの代りに臭化アセチル、塩化ベンジイル、塩化プロピオンル、無水酢酸を使用した時の結果は表2の通りであつた。

表 2

実施例	RCOX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R} \\ \\ \text{O} \end{array}$ の選択率*(%)
実施例 8	CH_3COBr	42.3
" 9	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	24.8
" 10	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	51.4
" 11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	28.4

(*) 選択率は四塩化チタンからのmol %)


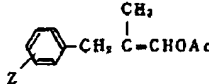

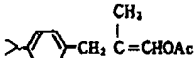

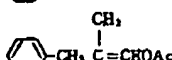

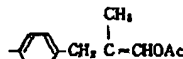
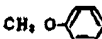
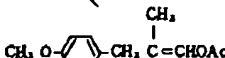
実施例 15

実施例 1 において1-プロパルベンゼンの代りに、クメン、ベンゼン、m-キシレン、アニソールを使用した時の結果は表3の通りであつた。

(15)

(16)

表 3

実施例			選択率*(%)
		生成物	
実施例 13			52.0
" 14			55.0
" 15			62.2
" 16			52.2

(*) 選択率はメタアクロレイン、四塩化チタンからのmol %)

実施例 17

クメン(40g)、アクロレイン(120g)塩化アセチル(17g)を200℃の三口フ

(17)

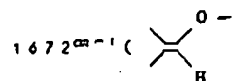
ラスコに入れ、-10~-25℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン(38g)とクメン(15g)の混合物を1時間かけて滴下し、滴下後そのまま3時間攪拌した。反応後は実施例1と同様にして処理し、過剰のクメン(318g)を回収した後、b.p. ~ 150℃/2 mm Hg の留分2852gを得た。GC分析の結果、目的の3-(p-イソプロピルフェニル)-1-プロペニルアセテート(2)を80.3%含んでいた。選択率はアクロレイン、四塩化チタンから52.4%であつた。

精留により精製し、IR, NMR, 元素分析、分子量測定の結果より構造を確認した。

b.p.: 99℃/0.5 mm Hg

nd_D²⁰: 1.5100

I.R.: 1757^{cm}⁻¹ ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$),



(18)








NMR: 1.21ppm(d, 6H), 2.03(s, 3H),
2.83(m, 1H), 3.26(d, 2H, J=8
ppm), 5.45(d-t, 1H),
7.02(s, 4H), 7.20(m, 1H)

元素分析, 分子量 C(%) H(%) 分子量
C₁₄H₁₈O₂ としての子算値 77.03 8.31 218.5
分析値 76.79 8.24 220

実施例 18~20

実施例 17 においてクメンの代わりに α -ブチルベンゼン, エチルベンゼン, トルエンを使用した時の結果は表 4 の通りであった。

表 4

実施例	Z	Z-  CH ₂ CH=CHOAc	
		生成物	選択率(%)
実施例 18		 CH ₂ CH=CHOAc	54.8
19		 CH ₂ CH=CHOAc	53.6
20		 CH ₂ CH=CHOAc	23.3

(* 選択率はブクロレイン, 四塩化チタンからの mol%)

(19)

b.p.: 85°C / 0.5 mm Hg

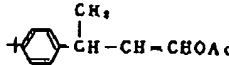
n_D²⁰: 1.5215

I.R.: カルボニルの吸収なし

NMR: 1.29ppm(s, 9H), 1.35(d, 3H),
3.54(m, 1H), 5.92(d-d, 1H, J=
12.1ppm), 7.14(d, d, 4H)


HRMS: M⁺ 222(C₁₄H₁₈Cl), 207(M-
CH₃), 187(M-Cl), 165(M-
C₄H₉), 161(M-C₂H₅Cl),
133(C₄H₉-C₆H₄)⁺, 77(C₆H₅)⁺

元素分析, 分子量 C(%) H(%) Cl(%) 分子量
C₁₄H₁₉Cl としての子算値 76.68 8.60 159.2 222.5
分析値 76.68 8.62 158.3 224

化合物-B: 構造式 
(trans)

b.p.: 106°C / 0.8 mm Hg

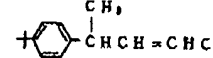
n_D²⁰: 1.5059

I.R.: 1760cm⁻¹(CH₃C=O-),



(21)

実施例 21


α -ブチルベンゼン(50g), 塩化アセチル(17g), クロトンアルデヒド(14g)を500cc三口フラスコに入れ, -20~-30°Cに保ち, 攪拌しながら四塩化チタン(3.8g), α -ブチルベンゼン(50g)を2時間かけて滴下し, 滴下後2時間そのまま攪拌をつづけた。反応後, 反応溶液を実施例1と同様に処理し, 過剰の α -ブチルベンゼン(73.5g)を回収した後, b.p. 95~125°C / 0.5 mm Hg の留分33.15gを得た。生成物をGC(カラム: シリコーンOV-17, ガスクロムQ)で分析した結果, 化合物-A(37.1%), 化合物B(16.1%), 化合物C(41.1%)の混合物であった。混合物をNester-Fanst-NFA-200型精留器で各々を単離し, IR, NMR, MS, 元素分析, 分子量測定の結果より次の構造を有することがわかった。

化合物-A: 構造式 

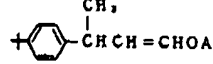
(20)

1672cm⁻¹()

NMR: 1.29ppm(s, 9H), 1.32(d, 3H),
2.08(s, 3H), 3.42(m, 1H), 4.94

(d, d, 1H, J=8.1cps, )
7.14(d, d, 4H), 7.03(d, 1H)

元素分析, 分子量 C(%) H(%) 分子量
C₁₄H₁₇O₂ としての子算値 78.01 9.00 246.4
分析値 77.96 9.01 247

化合物-C: 構造式 
(trans)

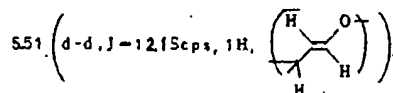
b.p.: 114°C / 0.8 mm Hg

n_D²⁰: 1.5093I.R.: 1760cm⁻¹, 1675cm⁻¹

NMR: 1.29ppm(s, 9H), 1.56(d, 3H),

(22)

3.42(m, 1H), 2.04(S, 3H)



7.51(m, 4H, 1H)


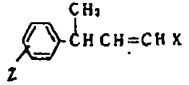

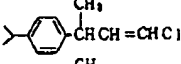
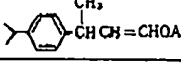

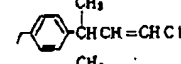
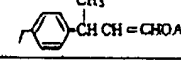
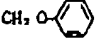
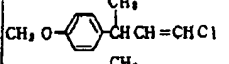
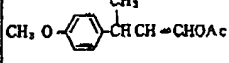
元素分析, 分子量 C(%) H(%) 分子量
 $C_{14}H_{12}O_2$ としての予想値 78.01 8.00 246.4
 分析値 77.67 8.92 245

以上の結果は、化合物Aおよび化合物BとCの
 選択率はクロトンアルデヒド、四塩化チタンか
 らそれぞれ27.9%, 38.5%であった。

実施例22~24.

実施例21と同様にして、トールチルベンゼ
 ンの代りにクメン、エチルベンゼン、アニソ
 ルを使用した時の結果は次の通りである。

表 5

実施例			
		生 成 物	選択率%
実施例23			27.9
			42.7
実施例24			51.9
			24.5
実施例25			—
			40.3

(*選択率はクロトンアルデヒド、四塩化チタンからのmol%)

化合物の構造確認は実施例21と同様にして行
 なつた。

特許出願人 東レ株式会社

(23)

(24)